

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-86340

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月31日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26A-8421-5D
X-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体

⑰ 特 願 昭62-243105

⑱ 出 願 昭62(1987)9月28日

⑲ 発 明 者 大 久 保 美 志 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板と、光ビームが照射されることにより相異なる結晶相の間で可逆的に相変化が生じる記録層とを有する情報記録媒体において、前記録層はInSb金属間化合物のIn又はSbの一部をMで示される元素で置換した組成を有し、MがAg, Pt, Pd, Ni及びSiから選択された少なくとも1種の元素であることを特徴とする情報記録媒体。

(2) 前記録層は、一般式

$\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x$ 、 $\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x\text{M}_x$ (x は $0 < x < 2.0$ で示される範囲内である)、又は、 $\text{In}_x\text{Sb}_{1-x}\text{M}_x$ (x は $0 < x < 1.5$ で示される範囲内である)で表される組成の合金で形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

この発明は、例えばレーザビーム等の光ビームを照射することにより記録層に相変化を生じさせて情報を記録消去する光ディスク等の情報記録媒体に関する。

(従来技術)

従来、情報の消去が可能な光ディスクとして相変化型のものが知られている。この相変化型の光ディスクにおいては、記録層にレーザビームを照射することにより、記録層が例えば結晶質と非晶質との間で可逆的に相変化することを利用して情報を記録消去する。

このような相変化する材料としては、例えば、Te, Ge, TeGe, InSe, SbSe, SbTe等の半導体、半導体化合物又は金属間化合物がある。これらは、その温度により、結晶質相と非晶質相との2つの状態を選択的にとり、各状態において $n - 1/k$ で現される複素屈折率が相違するので、レーザビームによる熱処理でこれ

ら2つの状態を可逆的に変化させて情報を記録消去する(S. R. Ovshinsky Metallurgical Transactions 2 841 1971)。この技術の場合には、結晶質相と非晶質相とで反射率が著しく異なるため、記録レベルが高い。

一方、上述の方式と異なり、レーザービームの照射により相異なる結晶質間で可逆的に相変化させて情報を記録消去する技術もある。このような相変化をする材料としてはIn-Sb合金が知られている。

In-Sb合金薄膜は、比較的パルス幅が長く、弱いレーザービームの照射により微細な結晶粒となり、また、パルス幅が短く、大きな出力のレーザービームの照射によりこの微細結晶粒が短時間に比較的大きな結晶に成長する。これら2つの結晶構造は異なる複素屈折率を有し、レーザービームを照射して再生する場合に、例えば、反射光量の差として結晶状態を区別する。この技術の場合には、記録部分の安定性が高いという利点を有する。

(発明が解決しようとする問題点)

られている。この場合には、レーザービーム照射によりIn₅₀Sb₅₀結晶粒とSb結晶粒との混合相となり、レーザービームの照射条件によりSb結晶粒子の大きさが変化し、記録マーク部分はIn₅₀Sb₅₀の微細結晶とSbの粗大結晶とが混合した相となり、また、初期化時及び消去時にはIn₅₀Sb₅₀の微細結晶とSbの微細結晶とが混合した相になるので、これにより記録レベルを維持することができる。しかしながら、Sbは結晶化速度が小さいので、初期化及び消去の速度が小さく、初期化不良及び消去残りが生じてしまう虞がある。また、記録に際しても、光ディスクが高速回転する場合には、光ビーム照射部分が十分に結晶成長せず、記録が不十分になる虞がある。

この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、初期化及び消去を高速で実施することができ、初期化不良及び消去残りが発生せず、更に、記録の安定性及び記録レベルが高い情報記録媒体を提供することを目的とする。

しかしながら、結晶質-非晶質間で相変化させて情報を記録消去する技術に用いられる上述の材料は、いずれも結晶化速度が小さく、初期化及び情報の消去に長時間を要してしまう。また、この技術の場合には、記録層の記録マーク部は通常非晶質であるが、一般的に非晶質は安定性が低く、例えば、高温環境下で長時間使用すると結晶化してしまい、記録部分と非記録部分との区別がつかなくなってしまうという欠点がある。

一方、記録層をIn-Sbで形成して相異なる結晶質の間で相変化させるタイプの光ディスクの場合には、記録マークが結晶質であるから、前述したように、記録した情報が安定である。また、In₅₀Sb₅₀金属間化合物の近傍の組成では結晶化速度が極めて速いという利点を有する。しかし、この組成の場合には、後述するSbの偏析が生じないので、実質的に情報を記録することが困難であるという問題点がある。これに対し、このIn₅₀Sb₅₀金属間化合物よりもSbを若干過剰にした組成で記録層を形成することも試み

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

この発明に係る情報記録媒体は、基板と、光ビームが照射されることにより相異なる結晶相の間で可逆的に相変化が生じる記録層とを有する情報記録媒体であって、前記記録層はInSb金属間化合物のIn又はSbの一部をMで示される元素で置換した組成を有し、MがAg, Pt, Pd, Ni及びSiから選択された少なくとも1種の元素であることを特徴とする。この場合に、前記記録層は、一般式In_{50-x}Sb_{50+x}M_x(xは0<x<20で示される範囲内である)、又は、In₅₀Sb_{50-x}M_x(xは0<x<15で示される範囲内である)で表される組成であることが好ましい。

(作用)

この発明においては、記録層を上述のように、InSb金属間化合物のIn又はSbの一部をMで示される元素で置換した組成にしてこの記録層に光ビームを照射する。この組成の合金は、光ビ

ームの照射条件により、 InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の微細結晶が混合した相と、 InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の粗大結晶が混合した相との間で相変化する。このような組成においては、 In_xM_x 又は Sb_xM_x の結晶化速度及び相変換速度が大きく、前述したように InSb 金属間化合物の結晶化速度が大きいので、初期化及び消去を高速化することができる。また、これら2つの相は反射率等の光学特性の差が大きいので記録レベルが高く、記録マークが結晶なので記録した情報が極めて安定である。

(実施例)

以下、この発明の実施例について具体的に説明する。

InSb 金属間化合物は、レーザビーム照射による原子同士の近距離でのオーダーリング(規則化)が極めて速いので、初期化及び消去における結晶化が極めて速い。しかしながら、この $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ はレーザビーム照射条件を変化

させても、前述したように実質的に情報を記録することができない。また、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ よりも若干 Sb 量が多い組成の合金の場合には、レーザビーム照射により $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ 結晶粒と Sb 結晶粒との混合相となり、レーザビームの照射条件により Sb 結晶粒子の大きさが変化するるのである程度の記録レベルを得ることができるが、前述したように結晶化速度が小さい。一方、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ よりも若干 In 量が多い組成の合金で記録層を形成する場合には、レーザビームの照射条件によって In の結晶粒の大きさが変換しないので、実質的に情報を記録することができない。これに対し、記録層を InSb 金属間化合物の In 又は Sb の一部を M で示される元素で置換した組成にし、 M として Ag 、 Pt 、 Pd 、 Ni 及び Si から選択された少なくとも1種の元素を用いる場合には、記録層に光ビームを照射すると、光ビームの照射条件により、 InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の微細結晶が混合した相と、 InSb

の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の粗大結晶が混合した相との間で相変化する。そして、初期化時及び情報の消去時には InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の微細結晶が混合した相となり、情報の記録時には InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の粗大結晶が混合した相となる。即ち、 In_xM_x 及び Sb_xM_x が結晶粒が異なる2つの相状態をとるので、これらの反射率の相違により高い記録レベルを得ることができる。また、 In_xM_x 及び Sb_xM_x は結晶化速度及び相変換速度が大きく、上述のように InSb 金属間化合物の結晶化速度も大きい。従って、上述の組成で記録層を形成することにより、初期化及び情報の記録消去を高速化することができる。また、記録マークが結晶相であるから、記録の確実性を高めることができる。この場合に、記録層を一般式 $\text{In}_{50-x}\text{Sb}_{50}\text{M}_x$ (x は $0 < x < 20$ で示される範囲内である)、又は、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50-x}\text{M}_x$

(x は $0 < x < 15$ で示される範囲内である)で表される組成の合金で形成することが好ましい。 M で示される元素がこの範囲を超えて含有されると、情報の再生信号レベルが低くなるため、 M の含有量を上述の範囲に規定することが好ましい。

この実施例に係る情報記録媒体(光ディスク)は、例えば第1図に示すように構成されている。基板11は透明で材質上の経時変化が少ない材料、例えば、ガラス又はポリカーボネート樹脂等の材料でつくられている。基板11には、保護層12、記録層13、保護層14及び保護層15がこの順に形成されている。保護層12、14は SiO_2 で形成されており、記録層13が蒸発して穴があいてしまうことを防止している。保護層15は紫外線硬化樹脂で形成されており、ディスクの取扱い上表面に傷等が発生することを防止することを防止する機能を有している。記録層13は、前述した組成の合金で形成されており、レーザビームの照射条件の相違により InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の微細

結晶が混合した相と、 InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の粗大結晶が混合した相との間で相変化する。なお、保護層12、14及び15は設けることが好ましいが、設けなくともよい。

このような光ディスクは以下のように製造される。まず、基板11をスパッタ装置内に設置し、 SiO_2 ターゲットを使用してアルゴン雰囲気下でスパッタリングし、 SiO_2 製の保護層12を形成する。次いで、同じ雰囲気を維持したまま、記録層の各構成元素でつくられたターゲットによる3元同時スパッタ又は、予め得ようとする記録層組成に調整されたターゲットによるスパッタにより、記録層13を形成する。その後、再度 SiO_2 ターゲットのスパッタにより SiO_2 製の保護層14を形成し、その後、基板をスパッタ装置から外して、スピンコート法により保護層14の上に紫外線硬化樹脂を塗布し、これに紫外線を照射して保護層15を形成する。

次に、このような光ディスクの動作について説

明する場合の条件と同様にして、記録マーク19に照射する。記録マーク19は初期化の場合と同様に溶融徐冷されて凝固し、 InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の微細結晶が混合した相となり情報が消去される。

次に、この実施例に係る情報記録媒体を製造して特性を試験した試験例について説明する。

試験例1

アルゴンスパッタにより、グループ付のポリカーボネート基板の上に SiO_2 層を1000Å成膜し、次いで、その上に $\text{In}_{50}\text{Sb}_{47}\text{Ag}_3$ を、 In 、 Sb 及び Ag の3元同時スパッタにより組成を厳密に制御しながら800Å成膜して記録層を形成し、この記録層の上に、更に SiO_2 層を1000Å成膜した。その後、この SiO_2 層の上に紫外線硬化樹脂層を10μm形成して光ディスクを製造した。また、同様の層構成及び製造方法により、記録層の組成が夫々 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{45}\text{Ag}_5$ 、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{40}\text{Ag}_{10}$ 、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{37}\text{Ag}_{13}$ 、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{35}\text{Ag}_{15}$

とする。

初期化

記録層13は成膜直後に非晶質であるため、この記録層13に比較的弱い出力でパルス幅が長いレーザビームを連続光照射して、記録層13を溶融徐冷して凝固させ、 InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の微細結晶が混合した相に相変化する。

記録

初期化された記録層13の上に比較的強い出力でパルス幅が短いレーザビーム18を照射して InSb の金属間化合物の微細結晶及び In_xM_x 又は Sb_xM_x の粗大結晶が混合した相に相変化するさせて記録マーク19を形成する。

再生

記録層13に比較的弱い出力のレーザビームを照射し、記録マークの反射光の強度を検出することにより情報を読取る。

消去

レーザビームの照射条件を、基本的に初期化の

及び $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ の光ディスクサンプルを作成した。これら6個の光ディスクサンプルを動特性評価装置により特性評価した。ディスクの回転数を900rpmとして波長が830nmの半導体レーザを使用し、初期化に際しては、出力7mWで連続光照射し、記録に際しては、出力が10mWでパルス幅が200ns、デューティ比が50%のレーザビームをパルス照射し、消去に際しては初期化と同様の出力で連続照射した。

その結果、まず、初期化に際しては、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ を含むいずれのサンプルもディスクを2回転させる間のレーザビームの照射で初期化することができた。 Sb が過剰の In-Sb 合金の場合には、前述のように結晶化速度が小さく、初期化に際して6乃至8回転の間レーザビーム照射が必要であるから、これらの組成の結晶化速度が大きいことが確認された。即ち、 InSb 金属間化合物のみならず、 In_xAg_x も結晶化速度が大きいことが確認された。

次に、記録の結果について説明する。第2図は、

横軸に $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50-x}\text{Ag}_x$ の x の値をとり、縦軸に再生信号の大きさをとって、情報を記録した後、0.4 mW のレーザビームによって再生した場合の x と再生信号の大きさとの関係を示すグラフ図である。これによれば、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ の場合には、実質的に記録することができないが、 x の増加により再生信号が増加し、 $x=5$ の場合に再生信号が最大となり、これを超えると減少していることがわかる。これは、Ag の含有量が多くなると、 InSb 合金そのものの特性が損われるからである。

消去に際しては、 $x=15$ において15 mV の消去残り信号があったが、 x が3乃至13のサンプルでは、1回のレーザビーム照射により完全に消去することができた。

試験例2

試験例1と同様の層構成及び方法により、 $\text{In}_{47}\text{Sb}_{50}\text{Ag}_3$ 、 $\text{In}_{45}\text{Sb}_{50}\text{Ag}_5$ 、 $\text{In}_{40}\text{Sb}_{50}\text{Ag}_{10}$ 、 $\text{In}_{35}\text{Sb}_{50}\text{Ag}_{15}$ 、 $\text{In}_{30}\text{Sb}_{50}\text{Ag}_{20}$ 及び $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$

の6種類のサンプルを作成した。これらサンプルを試験例1と同様な試験に供した。その結果、初期化に際しては、いずれのサンプルも1乃至2回転の間レーザビームを照射することにより初期化することができた。これにより、 Sb_xAg_x の結晶化速度が大きいことが確認された。

次に、記録の結果について説明する。第3図は、横軸に $\text{In}_{50-x}\text{Sb}_{50}\text{Ag}_x$ の x の値をとり、縦軸に再生信号の大きさをとって、情報を記録した後、0.4 mW のレーザビームによって再生した場合の x と再生信号の大きさとの関係を示すグラフ図である。これによれば、 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$ の場合には、試験例1と同様に実質的に記録することができないが、 x の増加により再生信号が増加し、 $x=10$ の場合に再生信号が最大となり、これを超えると減少していることがわかる。

消去に際しては、 $x=20$ において5 mV の消去残り信号があったが、 x が3乃至15のサンプルでは、1回のレーザビーム照射により完全に消去することができた。

試験例3

試験例1、2における光ディスクサンプルの記録層のAgをPt、Pd、Ni及びSiに置換し、試験例1、2と同様な層構成の光ディスクサンプルを作成して、試験例1、2と同様に動的特性評価装置により特性を評価した。その結果、試験例1、2とほぼ同様の初期化、記録及び消去特性を示した。即ち、第3元素としてこれら元素を用いても、初期化、記録及び消去特性が良好になることが確認された。

【発明の効果】

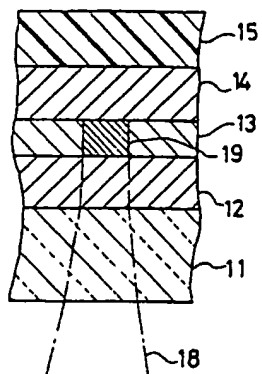
この発明によれば、記録層の結晶化及び相変化を高速化することができるので、初期化及び記録消去を高速化することができる。このため、初期化不良及び消去残りを抑制することができる。また、 In_xM_x 及び Sb_xM_x は光学特性が著しく異なる2つの層をとり得るので、記録レベルを高くすることができる。更に、記録部分が結晶相であるから、記録した情報が安定である。

4. 図面の簡単な説明

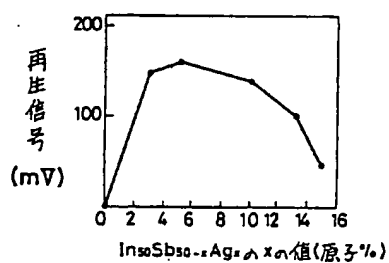
第1図はこの発明の実施例に係る情報記録媒体を示す断面図、第2図及び第3図は記録層組成における x と再生信号の大きさとの関係を示すグラフ図である。

11; 基板、12, 14, 15; 保護層、13; 記録層、18; レーザビーム、19; 記録マーク。

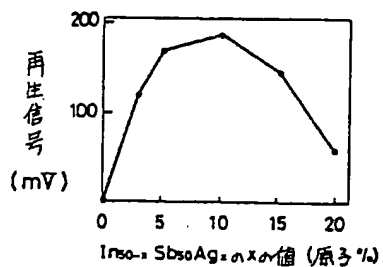
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第 1 図



第 2 図



第 3 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.